

PUB-NO: DE019620645A1**DOCUMENT-IDENTIFIER:** DE 19620645 A1**TITLE:** Selective light wave absorber prodn**PUBN-DATE:** December 5, 1996**INVENTOR-INFORMATION:****NAME** **COUNTRY**

EISENHAMMER, THOMAS DE

LAZAROV, MILADIN DE

SCHELLINGER, HELMUT DE

ASSIGNEE-INFORMATION:**NAME** **COUNTRY**

EISENHAMMER THOMAS DE

LAZAROV MILADIN DE

SCHELLINGER HELMUT DE

APPL-NO: DE19620645**APPL-DATE:** May 22, 1996**PRIORITY-DATA:** DE19620645A (May 22, 1996)**INT-CL** C09K003/00 , F24J002/48 , C09D005/32 , C09D001/00 , H01L031/04 , C04B035/58 ,
(IPC): C04B041/81 , C23C020/06 , C23C014/18**EUR-CL (EPC):** F24J002/48**ABSTRACT:**

A selective light wave absorber is made by producing one or more coatings on a reflector substrate. The coating is non-conductive or dielectric matrix contg. inhomogeneously dispersed conductive particles. These particles which have a specific electrical resistance at 20 deg C of <100000 mu OMICRON cm are either dispersed in the starting soln. of the sol-gel process or mixed into the gel produced in the sol-gel process. The resultant dispersion or gel is coated onto the reflector substrate. The starting soln. is selected from Al2O3, TiO2, ZrO2, Y2O3, SiO2, Ta2O5, WO3, V2O5, Nb2O5, CeO2 or mixts. of these. The conductive particles used has a k-value in the complex reflective index in the wavelength range 350-1500 nm of 0.1. The particle is regularly or irregularly shaped with a volume of 0.5 nm<3> to 1 mu m<3>. The particle may be \-95 atom% of a metal from W, Cr, Pt, Au, Ag, Ni, Co, Fe, Ti, Zr, Mo, Hf, Al, Pd, V, Ta, or metal alloy from stainless steel, brass or constantan (Ni alloy) in which \-40% is in a quasi-crystalline phase, or nitride from ZrN, TiN, HfN, CrN, TixAl1-xN (with 0.2coating to produce a thickness of 10 nm-10 mu m. The reflector substrate pref. contains Cu, Al, Mo, Ag, Au or an alloy from these.



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

DE 196 20 645 A 1

- ㉑ Aktenzeichen: 196 20 645.6
- ㉒ Anmeldetag: 22. 5. 96
- ㉓ Offenlegungstag: 5. 12. 96

⑤ Int. Cl. 5:
C 09 K 3/00
 F 24 J 2/48
 C 09 D 5/32
 C 09 D 1/00
 H 01 L 31/04
 C 04 B 35/58
 C 04 B 41/81
 C 23 C 20/06
 C 23 C 14/18

DE 196 20 645 A 1

㉔ Innere Priorität: ㉕ ㉖ ㉗

22.05.95 DE 195187318

㉘ Anmelder:

Eisenhammer, Thomas, 80999 München, DE;
 Lazarov, Miladin, 80797 München, DE; Schellinger,
 Helmut, 80469 München, DE

㉙ Vertreter:

Schüßler, A., Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
 81825 München

㉚ Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Verfahren zur Herstellung selektiver Absorber

㉜ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines selektiven Absorbers, der eine oder mehrere Schichten eines inhomogenen Materials (Cermet) enthält, wobei das inhomogene Material mittels Sol-Gel-Prozeß hergestellt worden ist.

DE 196 20 645 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 049/531

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung selektiv leitfähiger Absorber. Der selektive Absorber enthält in mittels Sol-Gel-Prozeß hergestelltes inhomogenes Material (Cermets) aus einer nicht-leitfähigen bzw. dielektrischen Matrix mit leitfähigen Partikeln.

Cermets bestehen aus innerer nicht-leitfähigen oder dielektrischen Matrix, in die leitfähige oder metallische Partikel mit Durchmessern von typischerweise 5–30 nm eingelagert sind. Cermets werden seit langem als selektive Absorber für solare thermische Anwendungen verwendet (G.A. Niklasson und C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 55, S. 3382 (1984)). Die Cermets stellen ein inhomogenes Material dar, das im kurzweligen, solaren Spektralbereich (ca. 350–1500 nm) einen hohen Absorptionsgrad aufweist, während im langwelligeren infraroten Spektralbereich der Absorptionsgrad gering ist. Bekannt ist die industrielle Herstellung dieser Cermets für solarthermische Anwendungen mit galvanischen Verfahren (z. B. Nickel-pigmentiertes Al₂O₃) oder durch PVD-Verfahren. Beispiele hierfür sind Molybdän in SiO₂ oder Al₂O₃ (M. Gorlin et al., in Modeling of Optical Thin Films II, M.R. Jacobsen (Hrsg.), Proc. SPIE 1324, S. 214 (1990)) sowie Stahl in amorphem Kohlenstoff α-C:H (B. Window und G.L. Harding, Solar Energy 32, S. 609 (1984)).

Nachteilig bei den galvanischen Verfahren ist, daß für die Umwelt problematische Abfälle der verwendeten Galvanikbäder anfallen. Das PVD-Verfahren ist wegen der benötigten Vakuumanlagen technisch aufwendig und daher teuer. Während mit den galvanischen Verfahren leicht verschiedenste Substratgeometrien beschichtet werden können, ist dies mit PVD-Verfahren nur mit großem Aufwand möglich. Außerdem gelingt es mittels PVD-Verfahren auf unebenen Substraten eher schlecht, die für optische Schichten notwendige geringe Schichtdickentoleranz zu erreichen. Auch lassen sich mit den genannten Verfahren Größe und Form der leitfähigen Partikel sowie deren Volumenanteil in der Matrix nur schwer und nur begrenzt kontrollieren. Diese Faktoren haben aber einen wesentlichen Einfluß auf die optischen Eigenschaften eines Cermets. Ebenfalls ist es nicht möglich, chemisch kompliziert zusammengesetzte leitfähige Partikel in die Matrix einzubetten. Die Wahl der leitfähigen Partikel ist bei den oben genannten Verfahren stark eingeschränkt, z. B. auf Partikel aus elementar reinen Metallen (z. B. Gold, Kupfer, Nickel, Chrom, Molybdän, Eisen) oder Stahlpartikel. Ein weiteres Problem stellt die Oxidations- und Diffusionsstabilität der oft bei hohen Temperaturen und auch an Luft eingesetzten selektiven Absorber dar. Die selektiven Absorber degenerieren leicht durch Oxidation der Metallpartikel innerhalb der Matrix.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb darin, ein Verfahren zur Herstellung eines selektiven Absorbers bereitzustellen, das leicht und umweltsicher durchzuführen ist und die oben aufgezählten Nachteile vermeidet.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Von den Erfindern wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, zur Herstellung von selektiven Absorbern, die auf Cermets basieren, für die Bereitstellung der Cermets das Sol-Gel-Verfahren anzuwenden.

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein seit den 40er Jahren bekanntes Verfahren, insbesondere zur Herstellung von dielektrischen Keramiken und Beschichtungen mit elektrochromen Eigenschaften (z. B. Pach et al., J. of European Ceramic Society, 12 (1993), S. 249–255; Avellaneda C. et al., SPIE Vol. 2255, S. 38–51 (1994); Roy, R., Science Vol. 238, S. 1664–1669 (1987)). Die für einen Sol-Gel-Prozeß üblichen Schritte sind das Anfertigen einer Ausgangslösung, Aufbringen der Lösung auf ein Substrat, Gelieren dieser Lösung bzw. Aufbringen des Gels auf ein Substrat und Übergang des Gels in einen Festkörper, z. B. durch einen Trocknungs- oder Sinterprozeß. Beispielsweise ist es mittels eines solchen Verfahrens möglich einen Feuchtigkeitssensor herzustellen. Dazu werden Rußpartikel in einer Lösung, die durch Hydrolysen von Siliciumalkoxid in einer bestimmten Menge Wasser erhalten wurde, dispergiert, wobei man das entstehende Sol (Ausgangslösung) auf einem isolierenden Substrat ausgeliessen läßt und das sich ergebende Gel trocknet und sintert (Patent Abstracts of Japan C-646, Vol. 13, No. 466 (October 20, 1989)).

Mittels des erfundungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, einen selektiven Absorber bereitzustellen, der auf einem inhomogenen Material (Cermets) basiert, welches beliebig zusammengesetzte, aber definierte, leitfähige und dielektrische Komponenten enthält. Die Größe, die Form und der Volumenanteil der leitfähigen Partikel kann dabei in weiten Bereichen in definierter Weise variiert werden. Auch die Beschichtung von nicht-planaren Substraten ist problemlos möglich.

Erfundungsgemäß wird eine nicht-leitfähige oder dielektrische Matrix, in die leitfähige Partikel eingebettet sind, durch den Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Zur Durchführung des Sol-Gel-Prozesses wird beispielsweise Niobchlorid (NbCl₅) in Butanol aufgelöst und mit Natriumbutoxid(Na(OBu)_n) unter Rückfluß vermischt. Dadurch kommt es zur Bildung von Nb(Obu)_n und NaCl. Nach Abtrennen des NaCl wird ein Vorläufer-Sol erhalten, das durch Mischen mit Eisessig in ein Sol überführt wird. Eine andere Möglichkeit ein Sol (Ausgangslösung) herzustellen ist z. B. eine ca. 20%ige Wasser-Aluminiumhydroxid (Böhmit)-Mischung herzustellen und diese Mischung mit HNO₃ (pH = ca. 2) bei 55°C zu mischen. α-Al₂O₃-Impfkristalle werden in HNO₃ eingemischt und zu dem Böhmit-Hydrogel zugegeben. Die zwei Lösungen werden gründlich gemischt.

Verschiedenste Dielektrika können derart bzw. auf den Fachmann bekannte Weise in eine Ausgangslösung überführt werden, u. a. Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, SiO₂, Ta₂O₅, WO₃, V₂O₅, Nb₂O₅ oder CeO₂, und zwar in reiner Form oder als Mischung. In die im Sol-Gel-Prozeß verwendete Ausgangslösung werden erfundungsgemäß leitfähige Komponenten (Partikel) eingebracht, wobei in Dispersion bestellt. Es ist allerdings auch möglich, die leitfähigen Partikel in das noch nicht allzu viskose entstehende Gel einzubringen. Unter leitfähigen Komponenten werden erfundungsgemäß Materialien verstanden, die bei Raumtemperatur (20°C) einen spezifischen elektrischen Gleichstromwiderstand von unter 10 0000 μΩcm aufweisen. Beispielsweise seien Materialien wie quasikristalline Legierungen (D. Shechtman et al., Phys. Rev. Lett. 58 (1984), 1951; "Quasicrystals", C. Janot,

Oxford University Press, Oxford, (1992)) genannt, die einen spezifischen Widerstand von ca. 5000 $\mu\Omega\text{cm}$ aufweisen oder geeignet dotierte supraleitende Perowskite, die einen spezifischen Widerstand von ca. 10 000 $\mu\Omega\text{cm}$ aufweisen. Auch manche Legierungen, wie Al_2Ru , weisen hohe spezifische Widerstände von 50 000 $\mu\Omega\text{cm}$ auf. Im Gegensatz dazu sind dielektrische Materialien isolierend mit einem spezifischen Widerstand (in reinem Zustand) über $10^{10} \Omega\text{m}$. Die optimalen Eigenschaften im infraroten bis sichtbaren Spektralbereich sind entsprechend unterschiedlich: Dielektrika weisen in weiten Teilen des Wellenlängenbereichs einen kleinen Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex $n = n + ik$ auf, typischerweise unter 0,01. Leitfähige Materialien weisen für Wellenlängen oberhalb der Plasmawellenlänge ein hohes $k > 0,1$ auf. Die für selektive Absorber geeigneten Materialien weisen ein solch hohes k auch im solaren Spektralbereich auf.

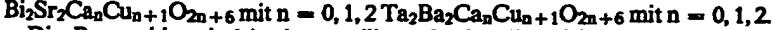
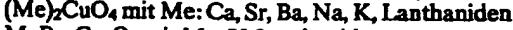
Erforschungsgemäß weisen die leitfähigen Partikel vorzugsweise Abmessungen im Bereich von $(0,5 \text{ nm})^3$ [= $0,125 \text{ nm}^3$] bis $(1 \mu\text{m})^3$ [= $1 \mu\text{m}^3$] auf, besonders bevorzugt im Bereich von $(2 \text{ nm})^3$ bis $(100 \text{ nm})^3$ auf.

Als leitfähige Partikel können Partikel aus weitgehend reinen Elementen verwendet werden, wobei jedoch eine geringe Verunreinigung von bis zu 5 Atomprozenten, z. B. mit Sauerstoff oder Kohlenstoff, vorliegen kann. Die leitfähigen Partikel können aus Wolfram, Chrom, Platin, Gold, Silber, Nickel, Kobalt, Eisen, Titan, Zirkonium, Molybdän, Hafnium, Aluminium, Palladium, Vanadium oder Tantal bestehen. Ebenso können die Partikel aus einer Metallegierung oder einer leitfähigen Oxidkeramik bestehen. Unter Metallegierungen sind Materialien zu verstehen, die mit Ausnahme kleinerer Verunreinigungen (unter 5 Atomprozent) aus den oben genannten Metallen oder Halbleitern (C, Ge, Si) bestehen. Bei den Metallegierungen ist die Klasse der quasikristallinen Materialien besonders geeignet, da die quasikristallinen Materialien hohe chemische Stabilität und ungewöhnliche optische Eigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugt sind quasikristalline Materialien, die die folgenden Summenformeln erfüllen:



In den obigen Formeln bedeutet X eine Verunreinigung, wie z. B. Na, O oder N oder ein oder mehrere der oben aufgelisteten Metalle. Ganz bevorzugt sind quasikristalline Materialien der folgenden Summenformeln: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$, $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$, $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{14}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{10}\text{Li}_{30}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, $\text{Ga}_{1,6}\text{Mg}_{32}\text{Zn}_{62}$ oder $\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$.

Eine andere Gruppe leitfähiger Materialien sind leitfähige Metalloxide, Metallnitride oder Metallcarbide sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind hierbei ZrN , TiN , HfN , CrN oder $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (mit $0,2 < x < 0,8$), WC , ZrC , TiC oder ein Oxynitrid MeN_xO_y (mit Me = Titan, Zirkonium oder Hafnium und $0,2 < x \leq 1,5$; $0,2 < y < 2,2$; $0,4 < (x+y) < 2,2$), sowie oxidische Metalle wie RuO_x und IrO_x (A.K. Goel et al, Phys. Rev. B 24, S. 7342, (1981)) und die bei entsprechender Dotierung leitfähigen Perowskite. Dazu zählen auch die häufig supraleitenden Oxidkeramiken, bevorzugt mit den folgenden Zusammensetzungen:



Die Perowskite sind im kurzweligen Spektralbereich stark absorbierend und erscheinen oft schwarz. Sie zeichnen sich durch hohe Oxidationsstabilität aus und werden in einem Oxidationsprozeß an Luft bei Temperaturen um 800°C gewonnen.

Mischungen der verschiedenen leitfähigen Partikel erweitern die Möglichkeiten, die optischen Eigenschaften zu variieren.

Die leitfähigen Partikel können beispielsweise durch Zerstäuben oder Verdampfen in einer Inertgasatmosphäre (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) oder einer reaktiven Atmosphäre aus Sauerstoff oder Stickstoff oder einer Mischung der Gase bei einem Druck im Bereich von 1 Pa bis 10 000 Pa, bevorzugt 10 Pa bis 1000 Pa, hergestellt werden. Hierbei entstehen kleine Partikel mit Durchmessern im Bereich von einigen Nanometern bis ca. 70 Nanometer. Größere Partikel können z. B. durch Mahlen hergestellt werden, wobei die Partikel mit Sintern, Windsichten oder elektrostatische Abscheideverfahren in geeignete Größenklassen getrennt werden können. Diese Verfahren haben den Vorteil, daß Partikel mit nahezu beliebiger Zusammensetzung erzeugt werden können und die Größe definiert eingestellt werden kann. Leitfähige Materialien mit Perowskitstruktur werden in einer Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen hergestellt. Der dabei entstehende Sinterkörper besteht aus einzelnen, nanokristallinen Körnern, wobei durch Wahl der Prozeßparameter bei der Festkörpereaktion die Form und Größe der entstehenden Partikel in weiten Bereichen variiert werden kann. Die Partikel werden durch Mörsern getrennt.

Vorzugsweise werden die leitfähigen Partikel in einem Verfahrensschritt vor Zugabe zu der Ausgangsflüssigkeit bzw. dem Gel mit einer dielektrischen (z. B. oxidischen oder nitridischen) Schicht überzogen. Dies kann in einer reaktiv-atmosphärischen aus Sauerstoff und/oder inertem Atmosphären aus Stickstoff oder Edelgasen oder einer Mischung dieser Gase durch Oxidationsprozesse geschehen. Die Beschichtung kann jedoch auch in einem

weit r n Sol-Gel-Prozeß erfolgen. Diese Beschichtung hat m hr re Vorteile. Di Beschichtung kann eine homogene Dispersion der Partikel, ohne Agglomeration der Partikel, in Lösungen erl ichtern. Weiterhin kann eine dichte, chemisch stabil Oxidhaut die chemische Stabilität der leitfähigen Partikel erhöhen und Diffusion d r leitfähigen Partikel in die dielektrische Komponente verhindern. Besonders bevorzugt werden für den Zweck d r Oxidationsstabilisierung stabile Al₂O₃-Schicht n. Auf diese W ise können leitfähige Partikel gegen chemisch Einflüsse und gegen Diffusion mit dichten dielektrischen Schichten stabilisiert werden. Das ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die im eigentlichen Sol-Gel-Prozeß hergestellte dielektrisch od r nicht-leitfähige Komponente s lbst nicht dicht genug ist, um die eingebetteten leitfähigen Partikel vor Sauerstoffzufuhr zu schützen, was eine Oxidation der leitfähigen Partikel verursachen würde. Auch können die Eigenschaften der inhomogenen Materialien (Cermets) in einem noch weiteren Bereich variiert werden, wenn die die leitfähigen Partikel umgebende Schicht aus einem anderen Material als die dielektrische Komponente besteht. Mit Hilfe des dadurch einstellbaren zusätzlichen Brechungsindexsprunges können die Eigenschaften der inhomogenen Materialien in vorteilhafter Weise weiter auf die Anwendung als selektiver Absorber optimiert werden.

Der Volumenanteil der leitfähigen Partikel im inhomogenen Material kann mit dem erfundungsgemäßem Verfahren in einem weiten Bereich von 0,1—60%, bevorzugt 1—40%, eingestellt werden, wodurch die Eigenschaften des Cermets entsprechend verändert werden. Im Sol-Gel-Prozeß hergestellte Materialien haben üblicherweise Hohlräume im Bereich von 0—20%.

Die inhomogenen Materialien (Cermets) können mittels Streichen, Sprühen, Tauchen oder Schleudern auf ein Reflektor-Substrat aufgebracht werden. Allerdings kann es dafür notwendig sein, übliche Additive zu verwenden, um die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung bzw. des Gels einzustellen. Damit ist die Beschichtung komplexer Substratgeometrien möglich, insbesondere von Rohren, die z. B. in der solarthermischen Stromerzeugung mit Parabolrinnenkraftwerken als selektive Absorber verwendet werden. Für selektive Absorber wird mindestens eine Schicht des mittels Sol-Gel-Prozeß hergestellten inhomogenen Materials auf ein Reflektor-Substrat aufgebracht, wobei das Substrat die Metalle Kupfer, Aluminium, Molybdän, Silber, Gold oder deren Legierungen enthält oder daraus besteht. Es ist also auch eine Aufbringung auf mit hochreflektierenden Schichten beschichtete andersartige Substrate möglich. Die selektiven Eigenschaften werden mit Schichtdicken des Cermets im Bereich von 1 nm bis 10 µm, bevorzugt 10 nm bis 1 µm, erreicht. Es resultiert dabei ein selektiver Absorber mit hoher Absorption as im solaren Spektralbereich, während die Absorption im langwelligeren infraroten Spektralbereich für Wellenlängen oberhalb ca. 2 µm gering ist, d. h. die Reflexion hoch ist. Der hohe Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich dient der Unterdrückung der Abstrahlungsverluste durch Wärmestrahlung, d. h. der selektive Absorber weist einen kleinen Emissionsgrad ε auf. Die selektiven Eigenschaften können weiter verbessert werden, wenn mehrere Schichten mit unterschiedlichen Anteilen an leitfähigen Partikel verwendet werden. Erfundungsgemäß ist es möglich, entsprechende Schichtsysteme durch mehrmaliges Aufbringen von Schichten mit unterschiedlichen Volumenanteilen der leitfähigen Partikel herzustellen. Weiter können zusätzlich rein dielektrische Schichten zur Verbesserung der Selektivität, d. h. zur Erhöhung des solaren Absorptionsgrads verwendet werden.

Die Erfindung wird nun weiter mit Bezug auf die Figuren erläutert, welche zeigen:

Fig. 1 Reflexionsgrad eines ersten Absorbers (Al₆₅Cu₂₀Ru₁₅-Partikel in einer Al₂O₃-Matrix auf einem Kupfersubstrat mit einer Al₂O₃-Antireflexionsschicht) als Funktion der Wellenlänge

Fig. 2 Reflexionsgrad eines zweiten Absorbers (TiN-Partikel in einer Al₂O₃-Matrix auf einem Kupfersubstrat mit einer Al₂O₃-Antireflexionsschicht) als Funktion der Wellenlänge.

Die Erfindung wird nun weiter mit Bezug auf die folgenden Beispiele beschrieben:

Beispiel 1

Quasikristalline, leitfähige Partikel eines Materials der Zusammensetzung Al₆₅Cu₂₀Ru₁₅ werden durch Ultramahlen erzeugt. Die entstehenden Partikel werden bei 400°C unter Sauerstoff bei einem Druck von 100 Pa oxidiert und es entsteht an der Oberfläche der Partikel eine ca. 8—10 nm dicke Oxidhaut (Al₂O₃), wobei keine weitere Oxidation der Partikel bei einer weiteren Behandlung bei 500°C an Luft unter Normaldruck stattfindet. Die Partikel werden in einer für die Erzeugung eines Sols von Al₂O₃ geeigneten Lösung (z. B. beschrieben in R. Roy, Science 238, S. 1664 (1987)) dispergiert. Da die quasikristallinen Partikel an der Oberfläche mit Al₂O₃ beschichtet sind, ist eine homogene Dispergierung der Partikel in der Lösung unproblematisch. Die Flüssigkeit wird durch Sprühen auf ein Kupfersubstrat aufgebracht und durch eine Temperbehandlung bei 600°C entsteht eine Cermet-Schicht aus quasikristallinen Partikeln in einer Al₂O₃-Matrix. Diese Schicht weist eine Dicke von 110 nm und einen Volumenanteil von quasikristallinem Material von 30% auf. In einem weiteren Verfahrensschritt wird eine reine Al₂O₃-Schicht mit einer Schichtdicke von 60 nm aufgetragen, die als Antireflexionsschicht dient. Fig. 1 zeigt den Reflexionsgrad dieses Schichtsystems als Funktion der Wellenlänge.

Beispiel 2

Leitfähige TiN-Partikel werden durch Mahlen mit einem mittleren Korndurchmesser von 20 nm hergestellt. Die leitfähigen Partikel werden in einer für die Erzeugung von Al₂O₃ geeigneten Lösung (z. B. beschrieben in R. Roy, Science 238, S. 1664 (1987)) dispergiert. Ein Kupfersubstrat wird durch Schleudern mit der Flüssigkeit beschichtet, durch eine Temperbehandlung bei 600°C entsteht eine Cermet-Schicht mit einem Volumenanteil der leitfähigen Partikel von 20% sowie einer Schichtdicke von 130 nm. In einem weiteren Verfahrensschritt wird eine reine Al₂O₃-Schicht mit einer Schichtdicke von 60 nm als Antireflexionsschicht aufgetragen. Fig. 2 zeigt den Reflexionsgrad dieses Schichtsystems als Funktion der Wellenlänge.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines selektiv in Absorbers aufweisend eine oder mehrere dünne Schichten auf einem Reflektor-Substrat, wobei mindestens eine der Schichten aus einem inhomogenen Material aus einer nicht-leitfähigen oder dielektrischen Matrix enthaltend leitfähige Partikel besteht, dadurch gekennzeichnet, daß
- (a) in der Ausgangslösung des Sol-Gel-Prozesses leitfähige Partikel, deren spezifischer elektrischer Widerstand bei 20°C kleiner als 100 000 $\mu\Omega\text{cm}$ ist, dispergiert werden, oder
 - (b) dem während des Sol-Gel-Prozesses entstehendem Gel leitfähige Partikel, deren spezifischer elektrischer Widerstand bei 20°C kleiner als 100 000 $\mu\Omega\text{cm}$ ist, zugemischt werden, und
 - (c) die Schritt (a) entstehende Dispersion bzw. das in Schritt (b) entstehende Gel auf ein Reflektor-Substrat aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangslösung aus einem nicht-leitfähigen oder dielektrischen Material ausgewählt ist aus der Gruppe Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 oder CeO_2 oder einer Mischung davon, hergestellt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als leitfähige Partikel solche mit einem Imaginärteil k des komplexen Brechungsindexes der leitfähigen Partikel im solaren Wellenlängenbereich von 350 bis 1500 nm größer als 0,1 verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel regelmäßig oder unregelmäßig geformt sind und Volumina im Bereich von $(0,5 \text{ nm})^3$ bis $(1 \mu\text{m})^3$ aufweisen.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel zu mindestens 95 Atomprozenten aus nur einem metallischen Element ausgewählt aus der Gruppe Wolfram, Chrom, Platin, Gold, Silber, Nickel, Kobalt, Eisen, Titan, Zirkonium, Molybdän, Hafnium, Aluminium, Palladium, Vanadium und Tantal bestehen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel aus einer Metallegierung, einem leitfähigen Metallocid, -nitrid oder -carbid oder Mischungen davon oder aus einer Oxidkeramik bestehen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung Edelstahl, Messing oder Konstantan ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung zumindest teilweise in einer quasikristallinen Phase vorliegt, wobei der Volumenanteil der quasikristallinen Phase in den leitfähigen Partikel 40% übersteigt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das leitfähige Nitrid ZrN , TiN , HfN , CrN oder $\text{Ti}_{x}\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (mit $0,2 < x < 0,8$) ist, das leitfähige Carbid WC , ZrC , TiC oder HfC ist oder ein Oxynitrid MeN_xO_y (mit $\text{Me} = \text{Titan, Zirkonium oder Hafnium}$ und $0,2 < x < 1,5$; $0,2 < y < 2,2$; $0,4 < (x+y) < 2,2$).
10. Verfahren nach Anspruch 6, daß das leitfähige Oxid RuO_x , IrO_x , ein hochdotierter Halbleiter oder eine oxidische Keramik mit Perowskit-Struktur ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch leitfähiger Partikel verschiedener Zusammensetzung verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel durch Verdampfen oder Zerstäuben in einer Inertgasatmosphäre oder einer reaktiven Atmosphäre aus Sauerstoff oder Stickstoff oder einer Mischung der Gase bei einem Druck im Bereich von 1 Pa bis 10 000 Pa hergestellt werden.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel vor der Dispersion in der Ausgangsflüssigkeit oder dem Gel mit einer dielektrischen Schicht überzogen worden sind.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Dispersion bzw. des Gels auf das Reflektor-Substrat durch Streichen, Sprühen, Tauchen oder Schleudern erfolgt.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Schicht des inhomogenen Materials auf dem Reflektor-Substrat eine Dicke von 10 nm bis 10 μm hat.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reflektor-Substrat, auf das die mindestens eine Schicht aus inhomogenem Material als Absorberschicht aufgebracht wird, die Metalle Kupfer, Aluminium, Molybdän, Silber, Gold oder deren Legierungen enthält.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß neben der mindestens einen Schicht aus inhomogenem Material auch weitere Absorber- und/oder Antireflexions-Schichten auf dem Reflektor-Substrat aufgebracht sind.
18. Selektiver Absorber herstellbar nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1—7.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

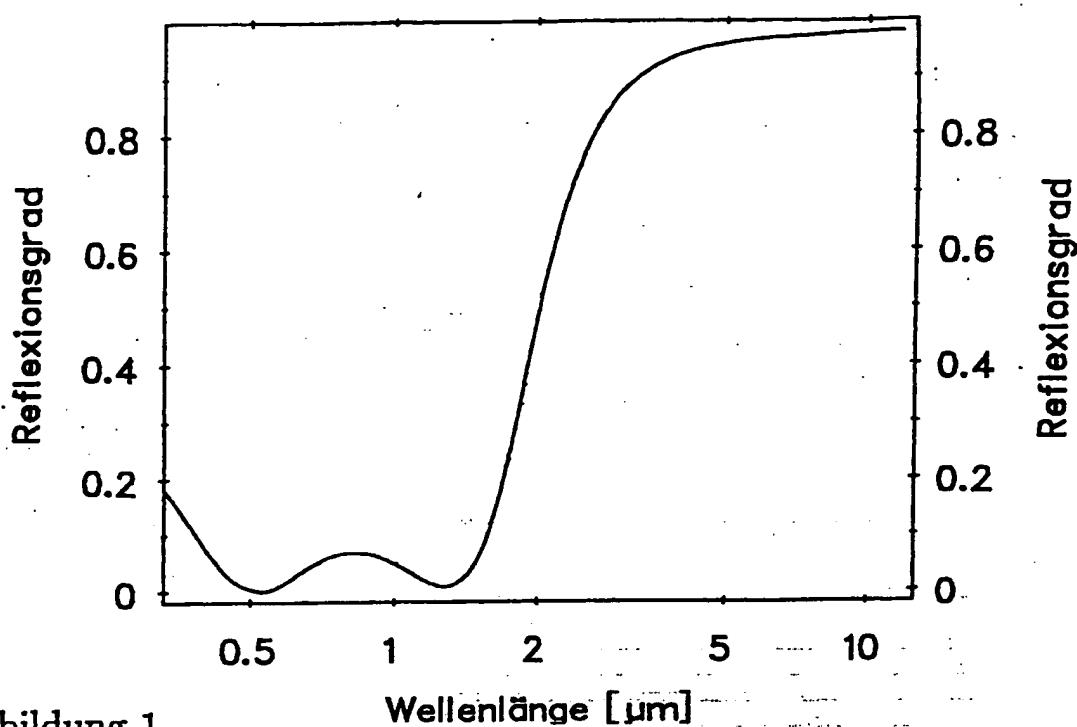


Abbildung 1

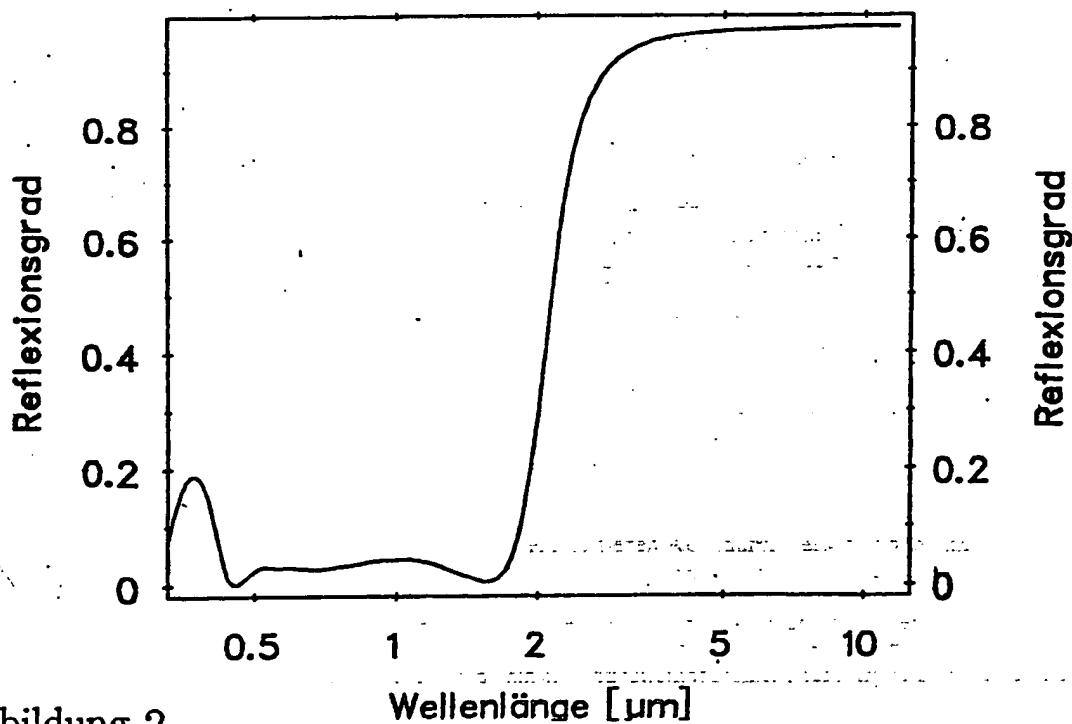


Abbildung 2